

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 31/02

B82B 3/00 H01J 9/02

H01J 1/304

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133899.7

[43] 公开日 2002 年 6 月 19 日

[11] 公开号 CN 1354130A

[22] 申请日 2001.11.21 [21] 申请号 01133899.7

[30] 优先权

[32] 2000.11.21 [33] JP [31] 353659/00

[71] 申请人 滝川浩史

地址 日本爱知县

共同申请人 双叶电子工业株式会社

[72] 发明人 滝川浩史

日比美彦

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

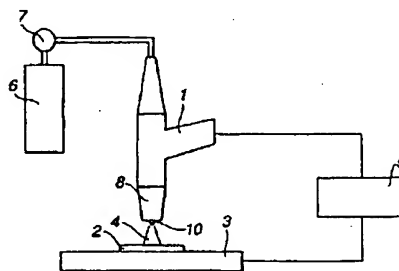
代理人 李晓舒 魏晓刚

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 纳米管及其图案材料和电子发射源,及其制造方法和装置

[57] 摘要

一种能够因电弧放电而使主要包括石墨的电弧处理材料的表面瞬间形成纳米管的方法和装置,该电弧放电利用类似焊接电弧焊炬等的单元进行,而无需处理容器,这形成用于电子发射源的纳米管。用作第一电极的焊炬电极与由石墨制成且用作第二电极的电弧处理材料彼此相对设置。将电压加载到两个电极之间,以在其间产生电弧放电。将具有开口图案的掩膜设置在电弧处理材料上,使得仅位于电弧处理材料表面上与掩膜开口相对应的部分上的石墨暴露给电弧,从而形成纳米管。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种制造纳米管的方法，包括步骤：

在空气气氛中以彼此相对的方式设置第一电极和第二电极，所述第二电
5 极由主要包括碳材料的材料制成；

在所述第一电极与所述第二电极之间加载电压，以进行二者间的电弧放
电；以及

使所述第二电极预定区域内的碳材料因所述电弧放电而形成纳米管。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述第一电极由设置在
10 电弧焊炬上的焊炬电极构成；以及

在使所述焊炬电极与第二电极彼此相对运动的同时，进行使所述第二电
极预定区域内的碳材料因所述电弧放电而形成纳米管的步骤。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述第二电极设置
在基板表面上；以及

15 在将所述基板固定在冷却部件上以通过所述冷却部件冷却所述基板的同时，进行使所述第二电极的所述预定区域上的所述碳材料因所述电弧放电而形成所述纳米管的所述步骤。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，在用围挡部件围绕
至少所述第一电极、所述第二电极和所述第一电极与所述第二电极之间的电
20 弧放电区域的同时，进行使所述第二电极的所述预定区域上的所述碳材料因
所述电弧放电而形成所述纳米管的步骤。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，用于所述第二电极
的所述碳材料是选自包括石墨、碳、活性炭、无定形碳以及石墨的组中的任
何一种。

25 6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，用于所述第二电极
的所述碳材料是选自包括含金属催化剂的碳材料的组中的任何一种，即具有
形成在其表面上的金属催化剂的碳材料，包含 B 和金属催化剂的碳材料，具
有形成在其表面上的 B 的碳材料，以及具有形成在其表面上的 B 和金属催化
剂的碳材料。

30 7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述金属催化剂从包括
以下物质的组中选择：Li、B、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、

Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、W、Os、Pt、其氧化物、其氮化物、其碳化物、其硫化物、其氯化物、其硫酸盐、其硝酸盐、以及它们的混合物。

8. 根据权利要求 1、2 和 4 中任一项所述的方法，其特征在于，在向产生所述电弧放电的区域供应特定气体的同时进行所述电弧放电。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述特定气体选自包括以下气体的组：诸如 Ar、He 等的稀有气体，空气，氮气，二氧化碳气体，氧气，氢气，以及它们的混合物。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述第一电极由主要包括石墨、活性炭和无定形碳的材料制成。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，通过 DC 或 DC 脉冲产生所述电弧放电；以及

所述第二电极用作所述电弧放电的阳极。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，通过 AC 或 AC 脉冲产生所述电弧放电。

13. 根据权利要求 1 到 12 中的任一项所述的方法制造的纳米管。

14. 一种制造纳米管的装置，包括：

在空气气氛中以彼此相对的方式设置的第一电极和第二电极，所述第二电极由主要包括碳材料的材料制成，即含金属催化剂的碳材料，以及具有在其表面上形成的金属催化剂的碳材料；

电弧发生装置，包括电源，用以在所述第一电极与所述第二电极之间加载电压，以相对于所述第二电极的预定区域产生电弧放电，这导致所述预定区域内的碳材料因所述电弧放电而形成纳米管；以及

特定气体供应装置，用以向产生所述电弧放电的区域供应特定气体。

15. 根据权利要求 14 所述的装置，其特征在于，所述第一电极包括设置在电弧焊炬上的焊炬电极；

还包括：

移动装置，用以使所述焊炬电极与第二电极彼此相对运动；

藉此，在使所述焊炬电极与第二电极彼此相对运动的同时，将电压加载在所述焊炬电极与所述第二电极之间，从而相对于所述第二电极的预定区域产生电弧放电，这导致所述预定区域上的碳材料因所述电弧放电而形成纳米

管。

16. 根据权利要求 14 或 15 所述的装置，其特征在于，所述第二电极设置在基板上；

还包括：

5 固定装置，其用以在保持所述第一电极和第二电极彼此间隔预定距离的同时固定所述第一电极和第二电极；

所述固定装置包括冷却所述基板的冷却装置。

17. 根据权利要求 14 或 15 所述的装置，其特征在于，还包括围挡装置，用以围绕至少所述第一电极、所述第二电极和电弧放电区域，在所述电弧放
10 电区域内，在所述第一电极和所述第二电极之间产生所述电弧放电。

18. 一种使纳米管形成图案的方法，包括步骤：

在空气气氛中以彼此相对的方式设置第一电极和第二电极，所述第二电极由主要包括碳材料的材料制成；

15 在所述第一电极与所述第二电极之间加载电压，以在其间产生电弧放电；以及

在使所述第一电极和第二电极彼此相对运动的同时，使所述第二电极预定区域上的碳材料因所述电弧放电而形成纳米管。

19. 一种使纳米管形成图案的方法，包括步骤：

20 在空气气氛中以彼此相对的方式设置第一电极和第二电极，所述第二电极由主要包括碳材料的材料制成，该材料选自包括形成任何图案形状的碳材料的组，即含有形成任何图案形状的金属催化剂的碳材料，以及在其表面上具有形成任何图案形状的金属催化剂的碳材料；

在所述第一电极与所述第二电极之间加载电压，以在其间产生电弧放电；以及

25 使所述第二电极预定区域上的碳材料因所述电弧放电而形成纳米管。

20. 一种使纳米管形成图案的方法，包括步骤：

在空气气氛中以彼此相对的方式设置第一电极和第二电极；

在所述第二电极的表面上设置任何开口图案的掩膜；

30 在所述第一电极与所述第二电极之间加载电压，以在其间产生电弧放电；以及

使所述第二电极上与所述掩膜开口相对应的预定区域上的碳材料形成

纳米管。

21. 根据权利要求 18 到 20 中任一项所述的方法，其特征在于，所述第一电极包括设置在电弧焊炬上的焊炬电极。

22. 一种根据权利要求 18 到 21 中的任何一项所述的方法形成了图案的

5 纳米管。

23. 一种具有结合在其中的权利要求 22 所述的形成了图案的纳米管材料的电子发射源。

纳米管及其图案材料和电子发射源，及其制造方法和装置

5

技术领域

本发明涉及纳米管技术，具体涉及制造纳米管的方法、由此制得的纳米管、制造纳米管的装置、使纳米管形成图案的方法，由此得到的形成了图案的纳米管材料，以及具有结合在其中的形成了图案的纳米管材料的电子发射源。

背景技术

场电子发射源与需要加热的热离子发射源相比，它通常能降低能量消耗并提高耐用性。

目前用于制造场电子发射源的材料包括如硅等半导体材，如 Mo、W 等的金属，以及纳米管。特别地，纳米管具有足以使电场集中的尺寸和锐度，且是化学稳定的，而且在机械强度上也得到提高，从而被认为提供了一种有前途的场电子发射源。

传统上通过激光研磨、惰性气体气氛中石墨电极之间的电弧放电、利用烃气等的化学气相沉积(CVD)来制造纳米管。特别地，通过电弧放电技术制造的纳米管可减少原子排列上的缺陷，因此特别适合用于场电子发射源。

现在，将描述传统的电弧放电技术。

将一对石墨电极以彼此相对的方式设置在容器内，然后将容器抽成真空。接着将惰性气体导入到容器中，并在其中进行电弧放电。这导致阳极高度蒸发，从而产生碳黑，然后该碳黑沉积到阴极表面上。电弧的发生持续几分钟以上。然后，使装置与周围大气连通，接着从阴极上取下或回收这样沉积的材料或阴极沉积物。

阴极沉积物由含纳米管的软芯和没有纳米管的硬壳构成。

当阳极由含金属催化剂的石墨制成时，纳米管包含在碳黑中。

其后，从软芯和/或碳黑中取出纳米管，然后将其承载在基板上，以用作电子发射源。

然而，传统上进行的通过电弧放电制造纳米管和制造电子发射源引起了一些问题。

- 5 更具体地，现有技术需要真空容器、真空抽气单元和惰性气体导入单元，这导致设备成本相对增加。

现有技术的另一个缺点是，需要重复抽真空和与大气连通的过程，使得现有技术费时。

- 10 此外，现有技术需要收集阴极沉积物和/或碳黑，并在该过程完成后清洁设备，因而不适合纳米管的连续大规模生产。

另外，将利用现有技术生产的纳米管制造成电子发射装置也有缺点。更具体地，它需要许多附加步骤，例如软芯与硬壳的彼此分离、纳米管从碳黑中的分离、纳米管的纯化、基板上纳米管的承载等等。

15

发明内容

鉴于现有技术的前述缺点获得了本发明。

因此，本发明的一个目的是提供一种制造纳米管的方法，此方法能非常容易地实施，并适合于纳米管的连续大规模生产。

- 20 本发明的另一个目的是提供一种制造电子发射源的方法，此方法能容易地实施，并适合于电子发射源的连续大规模生产。

本发明的再一个目的是提供一种制造纳米管的装置，此装置能容易地制造纳米管。

- 25 本发明的再一个目的是提供一种制造纳米管的装置，此方法能实现纳米管的大规模生产。

本发明的再一个目的是提供一种制造电子发射源的方法，此方法能容易地制造出电子发射源。

本发明的再一个目的是提供一种制造电子发射源的装置，此装置能实现电子发射源的大规模生产。

- 30 本发明的再一个目的是提供一种使纳米管材料形成图案的方法，此方法能容易地且可靠地使纳米管材料形成图案。

本发明的另一个目的是提供一种纳米管，此纳米管能被容易地制造出来。

本发明的再一个目的是提供一种纳米管材料，此纳米管材料能被容易地且令人满意地形成图案。

5 依照本发明的第一方面，提供了一种制作纳米管的方法。该方法包括在空气气氛中将第一电极和第二电极以彼此相对的方式设置的步骤。第二电极由主要包括碳材料的材料制成。该方法还包括在第一电极和第二电极之间加载电压以在其间进行电弧放电，以及使第二电极预定区域上的碳材料因电弧放电而形成纳米管的步骤。

10 在本发明的一个优选实施例中，第一电极由设置在电弧焊炬上的焊炬电极构成。在使焊炬电极与第二电极彼此相对移动的同时，进行了使第二电极预定区域上的碳材料因电弧放电而形成纳米管的步骤。

在本发明的一个优选实施例中，第二电极设置在基板的一个表面上。在将基板固定在冷却部件上以通过冷却该部件而冷却基板的同时，进行了
15 使第二电极预定区域上的碳材料因电弧放电而形成纳米管的步骤。

在本发明的一个优选实施例中，在用围挡部件围绕至少第一电极、第二电极以及第一电极和第二电极之间的电弧放电区域的同时，进行了使第二电极预定区域上的碳材料因电弧放电而形成纳米管的步骤。

在本发明的一个优选实施例中，第二电极的碳材料是从包括石墨、碳、
20 活性碳、无定形碳和石墨的组中选出的任何一种。

在本发明的一个优选实施例中，第二电极的碳材料是从含金属催化剂的碳材料组成的组中选出的任何一种，即具有形成在其表面上的金属催化剂的碳材料，含有 B 和金属催化剂的碳材料，具有形成在其表面上的 B 的碳材料，以及具有形成在其表面上的 B 和金属催化剂的碳材料。

25 在本发明的一个优选实施例中，金属催化剂选自包括以下物质的组：
Li、B、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、
Zn、Ga、Ge、As、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、
W、Os、Pt、其氧化物、其氮化物、其碳化物、其硫化物、其氟化物、其硫酸盐、其硝酸盐、及其混合物。

30 在本发明的一个优选实施例中，电弧放电在向产生电弧放电的区域供应特定气体的同时进行。

在本发明的一个优选实施例中，特定气体选自包括以下气体的组：如 Ar、He 等的稀有气体，空气，氮气，二氧化碳气体，氧气，氢气，及其混合物。

在本发明的一个优选实施例中，第一电极由主要包括石墨、活性炭和
5 无定形碳的材料制成。

在本发明的一个优选实施例中，电弧放电通过 DC 或 DC 脉冲产生。第二电极用作电弧放电的阳极。

在本发明的一个优选实施例中，电弧放电通过 AC 或 AC 脉冲产生。

依照本发明的另一个方面，提供了一种纳米管。该纳米管是依照上述
10 方法制得的。

依照本方面的再一个方面，提供了一种制造纳米管的装置。该装置包括在空气气氛中以彼此相对的方式设置的第一电极和第二电极。第二电极由主要包括碳材料的材料制成，即含有金属催化剂的碳材料，以及具有形成在其表面上的金属催化剂的碳材料。此外，该装置包括电弧发生装置和
15 特定气体供应装置，所述电弧发生装置包括用于在第一电极和第二电极之间加载电压以相对于第二电极的预定区域产生电弧放电的电源，这导致预定区域内的碳材料因电弧放电而形成纳米管，所述特定气体供应装置用于将特定气体提供给产生电弧放电的区域。

在本发明的一个优选实施例中，第一电极由设置在电弧焊炬上的焊炬
20 电极构成。该装置还包括移动装置，用于使焊炬电极和第二电极彼此相对移动，使得在焊炬电极与第二电极彼此相对运动的同时，将电压施加到焊炬电极和第二电极之间，从而相对于第二电极的预定区域产生电弧放电，这导致预定区域上的碳材料因电弧放电而形成纳米管。

在本发明的一个优选实施例中，第二电极设置在基板上。该装置还包括
25 固定装置，用以在保持第一电极与第二电极彼此间隔预定距离的同时固定第一电极和第二电极。固定装置包括用于冷却基板的冷却装置。

在本发明的一个优选实施例中，该装置还包括一围挡装置，用以围绕至少第一电极、第二电极和电弧放电区域，在所述电弧放电区域内电弧放电在第一电极与第二电极之间产生。

30 依照本发明的再一个方面，提供了一种使纳米管形成图案的方法。该方法包括包括将第一电极和第二电极以彼此相对的方式设置在空气气氛中

的步骤。第二电极由主要包括碳材料的材料制成。该方法还包括以下步骤：将电压施加在第一电极与第二电极之间以在其间产生电弧放电；以及在使第一电极与第二电极彼此相对运动的同时，使第二电极预定区域上的碳材料因电弧放电而形成纳米管。

- 5 依照本发明的再一个方面，提供了一种使纳米管形成图案的方法。该方法包括以下步骤：将第一电极和第二电极以彼此相对的方式设置在空气气氛中的步骤，第二电极由主要包括碳材料的材料制成，所述碳材料选自包括被形成为任何图案形状的碳材料的组，即包含被形成为任何图案形状的金属催化剂的碳材料，和具有在其表面上被形成为任何图案形状的金属
- 10 催化剂的碳材料；在所述第一电极和第二电极之间加载电压，以在其间产生电弧放电；以及使第二电极预定区域上的碳材料因电弧放电而形成纳米管。

- 依照本发明的另一个方面，提供了一种使纳米管形成图案的方法。该方法包括以下步骤：将第一电极和第二电极以彼此相对的方式设置在空气
- 15 气氛中；在第二电极的表面上设置具有任意开口图案的掩膜；在所述第一电极和第二电极之间加载电压，以在其间产生电弧放电；以及使第二电极的与掩膜开口对应的预定区域上的碳材料形成纳米管。

在本发明的一个优选实施例中，第一电极由设置在电弧焊炬上的焊炬电极构成。

- 20 依照本发明再一个方面，提供一种纳米管材料。依照上述形成图案的方法使纳米管材料形成图案。

依照本发明的另一个方面，提供了一种电子发射源。该电子发射源具有结合在其中的如上所述的形成了图案的纳米管。

25 附图说明

当结合附图进行考虑时，通过参照以下详细描述，本发明的这些和其它优点以及许多附带优点将更容易评价，同时被更好地理解，在整个附图中，类似的附图标记表示相似或相应的部件；其中：

- 30 图 1 是显示依照本发明制造（构图）纳米管的装置的示意图；
图 2 是图 1 所示纳米管制造（构图）装置的局部放大截面图；

图 3 是一个截面图，通过举例示意性地显示了纳米管在电弧处理材料的特定部位上的形成（构图）；

图 4 是一个截面图，示意性地显示图 3 所示形成过程中生长的纳米管；

图 5 是一个截面图，其示意性地显示了在电弧处理材料的特定部位上的纳米管形成（构图）过程的另一个例子；

图 6 是示意性地显示在图 5 所示形成过程中生长的纳米管的截面图；

图 7 是显示图 6 中虚线包围部分的放大视图；

图 8 是显示通过 DC 电弧技术在含金属 Ni/Y 的石墨表面上形成的纳米管的显微照片；以及

图 9 是显示通过 AC 电弧技术在含金属 Ni/Y 的石墨表面上形成的纳米管的显微照片。

具体实施方式

现在，在下文中将参照附图描述本发明。

此处所用的术语“纳米管”意思是包括碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米颗粒、碳纳米角(horn)、CN 纳米管、CN（纳米）纤维、CN 纳米颗粒、BCN 纳米管、BCN（纳米）纤维、BCN 纳米颗粒以及它们的混合物。

首先参照图 1，通过实施例示意性地说明了用以实施以下每种方法的依照本发明一实施例的制造（形成图案）装置：使纳米管形成图案的方法，用以制造纳米管、纳米管材料的方法，以及用以制造电子发射源的方法。

在所示的实施例中，既可以在空气气氛中也可以在预定的气体气氛中借助于通用电弧焊炬和电源（焊接电源），在要经受电弧放电处理的材料上（以下称为“电弧处理材料”）上进行短时间的电弧放电，其中所述电弧焊炬用于诸如 TIG（钨惰性气体）焊接等的焊接（惰性气体电弧焊）。MIG（金属-电极-惰性气体）电弧焊炬可用于代替 TIG 电弧焊炬。

在利用所需填料金属的同时，通过在惰性气体气氛中在无损耗钨(W)电极和基体之间产生电弧放电来进行 TIG 焊接。

如图 1 所示，所示实施例的装置包括：用于焊接的电弧焊炬 1，该焊炬包括用作第一电极的焊炬电极 10；与电弧焊炬 1 相对设置以用作第二电极 2 的电弧处理材料 2；水冷工作台 3，用以将电弧处理材料 2 固定在其上；电

源 5, 用以在电弧焊炬 1 和电弧处理材料 2 之间加载电压, 以在其间产生电弧 4; 用作气体供给源的气瓶 6, 用以将预定气体供给电弧焊炬 1; 以及气体调节器/流量计 7, 用以调节和/或控制由气瓶 6 供应的气体流速。通过例如接触点火、高压施加、射频加载等进行电弧焊炬 1 与电弧处理材料 2 之间的电压加载。附图标记 8 表示电弧焊炬 1 的远端。

纳米管制造(形成图案)装置中的电弧焊炬 1 的远端 8 是按照图 2 所示的方式构造的。具体地, 电弧焊炬 1 的远端 8 由以下部分构成: 电弧焊炬 1 的喷嘴 9、由 W 等制造且用作第一电极的焊炬电极 10、用于固定其中的焊炬电极 10 的电极固定器 11、以及在喷嘴 9 与电极固定器 11 之间限定的且用作流动路径的间隔, 环绕气体 12 通过该间隔提供给电弧焊炬 1 与电弧处理材料 2 之间产生的电弧 4。

构造通用 TIG 焊接电源 5 以将气体 12 提供给电弧焊炬 1。通常, 为此目的供给氩(Ar)气。然而, 在纳米管制造过程中, 所用气体不限于任何特定类型。于是, 用于此目的的气体例如包括: 诸如 Ar、氦(He)等的惰性气体, 空气, 氮(N₂)气, 诸如二氧化碳(CO₂)气体等的碳氧气体, 氧(O₂)气, 氢(H₂)气, 以及它们的混合物。可选地, 也可以不提供气体。然而, 优选地向电弧焊炬 1 供应气体 12。具体地, 向电弧焊炬 1 供应惰性气体防止了纳米管与惰性气体之间的任何化学反应, 从而将纳米管的破损减至最小。于是, 最优选地向电弧焊炬 12 提供惰性气体。

于是, 所示实施例基本上清除了任何容器的使用。然而, 当为了保持运行地点的清洁而需要在惰性气体气氛中进行焊接时, 或当需要消除由于风等因素的对流影响时, 焊接可在一个用作围挡装置的简易容器内实施。真空容器或压力容器可用于此目的。此外, 容器可以是封闭型的或开放型的。容器内的压力不限于任何特定大小。为了确保良好的可操作性, 压力优选地处于接近大气压的水平。

在传统 TIG 焊接中, 含 W 的钍(Th) - 或铈(Ce) - 电极可用作焊炬电极。在纳米管的制造过程中, 可将这种电极用作焊炬电极 10。然而, 为了避免微小的熔融颗粒以液滴形式粘附在电极处理材料 2 上, 优选地使用纯石墨作为焊炬电极 10。焊炬电极 10 不限于任何特定直径。当将通用焊炬用于该目的时, 直径优选地在 1mm 到 7mm 的范围内。

如通用 TIG 焊接焊炬中那样, 由金属制成的电极固定器 11 需要水冷。

当为了合成大面积的纳米管或连续进行纳米管的大规模生产而长时间连续地产生电弧或间歇地产生电弧时，用作第一电极的焊炬电极 10 和电极固定器 11 会被过度加热。这可能会使焊炬电极 10 大量消耗，并使电极固定器 11 被损伤。于是，当电极固定器 11 因气体（特定气体）12 经过电弧焊炬 1 流动而导致的冷却致使电极固定器 11 冷却时，防止了电极固定器 11 受热损坏。此外，这使焊炬电极 10 能被已冷却了的电极固定器 11 冷却，这使焊炬电极 10 的损耗减至最小。

电弧处理材料 2 主要由形成纳米管的碳材料构成或包含大量的碳材料，它用作焊炬电极 10 的反电极。适宜用于此目的的碳材料包括石墨、活性炭、无定形碳等。电弧处理材料 2 限于任何特定尺寸。然而，其厚度优选地在 0.1mm 到 5mm 的范围内。

此外，为了保护电弧处理材料 2 免受电弧 4 加热或将因电弧 4 的加热导致的电弧处理材料 2 的破损减至最小，优选地对电弧处理材料 2 进行冷却。为该目的，优选地在水冷工作台 3 上执行该操作，所述水冷工作台 3 是水冷电极支持体。电弧处理材料 2 可充分保持干燥或含有水分。当电弧处理材料 2 含有水分时，电弧 4 的能量会被消耗来蒸发水分，从而不能使要被蒸发的电弧处理材料 2 的温度提高到所需水平。于是，优选地使电弧处理材料 2 保持干燥。不过，当电弧处理材料 2 润湿、潮湿、含水、或被放置在水中时，可使电弧处理材料 2 免受电弧 4 加热。通过用水、油等直接冷却电弧处理材料 2 也可防止对电弧处理材料 2 的加热。此外，可通过向电弧处理材料 2 吹送诸如水、二氧化碳气体等冷却介质或将之喷射到其上上来实现冷却。

可将进行电弧放电的时间周期设定得短至三(3)秒以下。超过三秒的电弧放电引起电弧处理材料 2 蒸发，导致其平整度恶化，致使所制得的纳米管不适用于电子发射源，尽管它能生产出纳米管。此外，可将电弧放电所需的电弧电流设定在 5A 和 500A 之间的宽范围内。为了防止电弧处理材料 2 的损坏，优选地将其设定在 30A 到 300A 之间的水平。当借助于脉冲电流产生电弧 4 时，电流不限于任何特定水平。然而，鉴于通用的电源，它优选地在 1Hz 和 500Hz 之间的水平。可将电弧焊炬 1 与电弧处理材料 2 之间的距离确定在 0.1mm 和 10mm 之间。

当借助于 DC 或 DC 脉冲进行电弧放电时，在纯石墨表面上形成纳米管

的条件非常有限。然而，用于电弧处理材料 2 的含有金属催化剂等的石墨的使用允许大量纳米管能在其表面上生产。金属催化剂包括 Li、B、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、W、Os、Pt、
5 及其混合物。

金属催化剂可以下列形式包含在石墨中，即元素金属，其氧化物，其氮化物，其碳化物，其硫化物，其氯化物，其硫酸盐，其硝酸盐等等。可选地，可以将金属催化剂喷射、涂覆、电镀、沉积或浸渍到石墨表面上，同时保持元素金属、氧化物、氮化物、碳化物、硫化物、氯化物、硫酸盐、
10 硝酸盐等形式。由此，仅需要构造电弧处理材料 2 以使石墨和金属催化剂能被电弧 4 同时加热。

当借助于 AC 或 AC 脉冲产生电弧 4 时，利用纯石墨也可以在它的表面上形成大量纳米管。此外，包含或覆盖有金属催化剂的上述石墨电极同样能生产大量纳米管。相反地，与包含或覆盖有金属催化剂的石墨电极相比，
15 纯石墨电极导致每单位平面内纳米管密度的增大。

现在，将参照图 3 和 4 借助实施例描述电弧处理材料 2 表面上的至少一个所需位置或部分同时形成纳米管的方式。为该目的，通过形成了图案的掩膜 13，在电弧处理材料 2 与焊炬电极 10 之间产生电弧 4，所述图案与将要形成纳米管的电弧处理材料 2 的表面部分相对应。

图 3 表示在电弧处理材料 2 与焊炬电极 10 之间进行的电弧放电，图 4 显示通过图 3 所示的电弧放电生长的纳米管。在图 4 中，附图标记 14 表示
20 电弧处理材料上生长纳米管的位置或部分。

纳米管仅在电弧处理材料 2 与电弧 4 相接触的那部分表面形成。掩膜 13 可由任何适当的材料制成，所述材料能耐高温和热冲击，例如高熔点金属、陶瓷、石墨等。此外，掩膜 13 可直接设置在电弧处理材料 2 上，或
25 通过其上的隔片放置以与电弧处理材料略微隔开。

当将 AC 或 AC 脉冲用于电弧放电时，电弧处理材料 2 可由纯石墨、含金属催化剂等的石墨、或其上喷射、涂覆、电镀或沉积有金属催化剂的石墨制成。DC 电弧或 DC 脉冲使纯石墨不能用于电弧处理材料 2。相反地，
30 含金属催化剂等的或其上喷射、涂覆、电镀或沉积有金属催化剂的石墨可用于该目的。

现在, 参照图 5 到 7 描述电弧处理材料 2 表面上的至少一个所需位置或部分同时形成纳米管的另一种方式。在该情况下, 石墨表面上需要形成纳米管的部分具有喷射、涂覆、电镀或沉积在其上的金属催化剂 15 等。

图 5 显示在电弧处理材料 2 与焊炬电极 10 之间进行的电弧 4 的产生, 图 6 显示通过图 5 所示电弧放电生长的纳米管。图 6 中, 附图标记 14 表示电弧处理材料 2 生长纳米管的位置或部分。图 7 是图 6 虚线包围部分的放大视图。

如图 7 所示, 通过利用电弧放电 4 的过程, 金属催化剂 15 基本上从电弧处理材料 2 的表面上损失。更具体地, 该过程使电弧处理材料 2 能在其表面上形成浅深度凹陷, 在该凹陷内形成了纳米管。

DC 电弧或 DC 脉冲电弧的使用允许电弧处理材料 2 上覆盖了金属催化剂 15 等的部分表面上形成纳米管。但是, 在电弧处理材料的未覆盖金属催化剂 15 的那部分表面上基本不形成纳米管。在该方法中, 因为也要在电弧处理材料 2 的未覆盖金属催化剂的那部分表面上形成纳米管, 所以利用 AC 电弧或 AC 脉冲电弧不是优选的。因为在电弧放电过程中该方法不使用掩膜 13, 所以与图 3 所示的方法相比, 该方法易于实施。

本发明的方法通过连续替换电弧处理材料 2 实现纳米管的连续制造。可选地, 通过在保持电弧处理材料彼此并列的同时移动电弧焊炬, 可实现连续制造。

更具体地, 通过移动电弧处理材料 2, 同时保持电弧焊炬 1 静止, 或通过移动电弧焊炬 1, 同时保持电弧处理材料 2 静止, 可进行连续生产。可选地, 可通过一起移动电弧焊炬 1 和电弧处理材料 2 实现连续生产。

电弧焊炬 1 和电弧处理材料 2 之间的相对运动可以手动地、或借助移动装置实现, 所述移动装置能三维地或在平行于电弧处理方向的 X 和 Y 方向以及垂直于 X 和 Y 方向的 Z 方向上移动电弧焊炬。

具体地, 利用数控(NC)装置等, 使电弧处理材料 2 上仅需要形成纳米管的表面区域暴露给电弧 4。此外, 它仅使金属催化剂 15 的形成了图案的那部分暴露给电弧 4。

在上述纳米管制造中, 提供给电弧焊炬 1 的空气或氮气的使用允许所谓的 CN 纳米管的形成, 该纳米管是含氮(N)的碳纳米管。此外, 将包括含硼(B)材料的石墨用作电弧处理电极导致所谓的 BCN 纳米管的形成, 该纳米

管含有 BCN 网络。通过将含金属催化剂（添加剂）等的石墨用作电弧处理电极 2，同样可以生产这种 BCN 纳米管，该石墨为其上喷射、涂覆、电镀或沉积有含 B 材料的石墨，或其上喷射、涂覆、电镀或沉积有含 B 材料和含添加剂材料的石墨。同样地，气氛气体或添加剂的变化导致不同纳米管的形成。C 表示碳。

此外，当通过氧化作用从包括如上所述制造的纳米管的电子发射源中去除使电子发射恶化的纳米颗粒时，可使电子发射源在性能上得以提高。

通过本发明方法生产的纳米管可用于传统二极管型或三极管型电子发射源。具体地，它可适合用于显像管、显示板、发光装置、发光管和发光板等。另外，电子发射源使电弧处理材料的特定部位上生产的纳米管能发射电子，从而可用于复杂图案的显示装置。

现在，参照图 8 和 9 描述发明人所作实验的结果。

图 8 是扫描电子显微镜的显微照片，显示利用通用焊接电弧焊炬 1（焊炬电极 10：石墨）在开放的空气气氛中处理的含 Ni/Y 的石墨板（Ni 含量：4.2wt%，Y 含量：1.0wt%，板厚：2mm）的表面。电弧电流设为 100A。图 8 表明，大量纳米管覆盖在石墨板表面上。

图 9 是显示经历 100A 的 AC 电弧放电的纯石墨表面的显微照片。图 9 同样表明，在石墨板上覆盖了大量纳米管。可以发现，该表面上如此形成的沉积物包含单层碳纳米管、纳米角等。于是该沉积物可用于制造二极管型的荧光显示装置。然后，驱动显示装置发射电子，所述电子撞击显示装置的荧光发光面。结果，可以观察到荧光发光板发射出光。

在上述实施例中，石墨板用作其上形成有石墨（第二电极）的电弧处理材料 2。于是，该基板也用作第二电极。可选地，基板和第二电极可彼此分离设置。例如，石墨层可设置在整个金属板上，或在其上形成图案。

可选地，实施例也可以这样构造，使得石墨层可以在诸如玻璃基板、陶瓷基板等的绝缘板上设置成实心图案，或在其上形成图案。在该情况下，金属可全部插入绝缘板与石墨层之间，或在其间形成图案。为该目的，可使用在电弧放电过程中不蒸发的金属材料，例如铝。与使用石墨板相比，使用绝缘板有利于制造纳米管，并能降低其制造成本。

此外，通过丝网印刷等可将金属层制成厚膜形式，或通过 CVD、掩膜沉积等可将金属层制成薄膜形式。当纳米管用作电子发射源时，金属层也

可以用作布线层，它能使纳米管因其上电压的加载而进行电子发射。

此外，金属催化剂 15 可在电弧处理材料 2 上设置成实心图案，或根据需要形成图案。石墨层和金属层也可以形成实心图案。可选地，它们可以对应于金属催化剂 15 的图案而形成图案。可以通过 CVD、掩膜沉积等将金属催化剂 15 沉积成薄膜。

在上述实施例中，将在基板上或在电弧处理材料 2 上形成的纳米管用于电子发射源，而无需对其进行进一步处理。可选地，可将纳米管与基板或电弧处理材料 2 分离，并将其纯化，接着以单根纳米管的形式将其应用到电子发射源上。

10 通过根据本发明的方法制造的纳米管可用于储氢材料等。

此外，通过本发明的方法制造的纳米管可以以混合物形式添加到蓄电池的电极中，用于蓄电池的电极，或以混合物形式添加到燃料电池中。

另外，通过本发明的方法制造的纳米管可以混合物形式添加到诸如橡胶、塑料、树脂、钢铁、混凝土等的材料中。这种纳米管添加导致材料强度、其热导率、其电导率等的提高。

此外，通过本发明的方法制造的纳米管的特征在于，纳米角以及单层纳米管包含在碳黑中。此处使用的术语“纳米角”意欲表示一种碳纳米颗粒，其形成为类似于通过将石墨片材锥形环绕而获得的结构（参见，2000 年《化学物理通讯(Chem, Phys, Lett)》第 331 卷第 14-20 页 K. Murata, K. Kaneko, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka 和 S. Iijima 等人的文章“单壁碳纳米角聚集体的孔结构(Pore Structure of Single-Wall Carbon Nanohorn Aggregates)”）。

如可从前面看到的，本发明提供了一种制造纳米管的方法，该方法非常容易实施。

25 此外，本发明提供了一种制造电子发射源的方法，该方法易于实施，并适合连续大规模生产。

另外，本发明提供了一种制造纳米管的方法，该方法容易按任何所需的图案在基板的至少一个位置上形成纳米管。

虽然已经参照附图详细地描述了本发明的优选实施例，但是根据以上宗旨可作明显的修改和变化。因此可以理解的是，在所附权利要求的范围内，本发明可以不按明确描述那样实施。

图 1

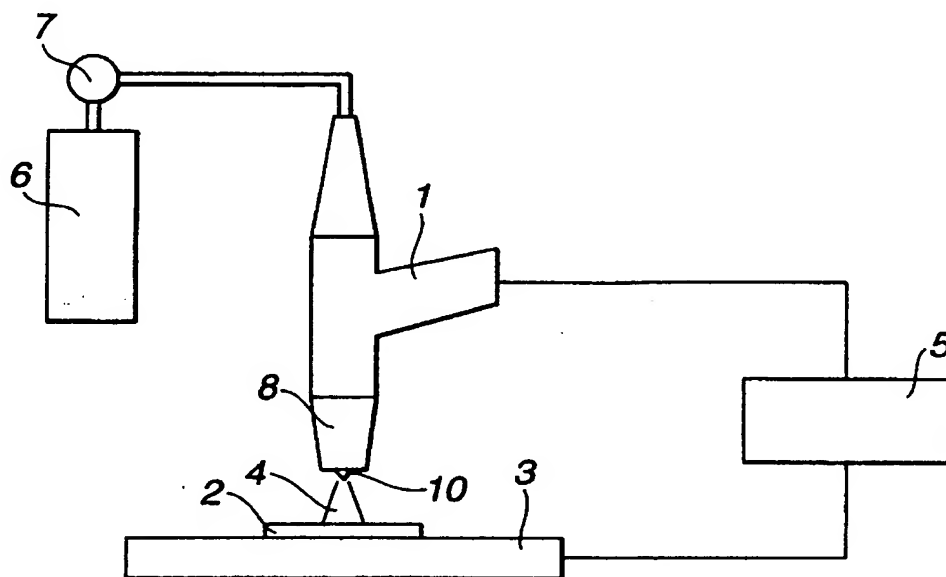


图 2

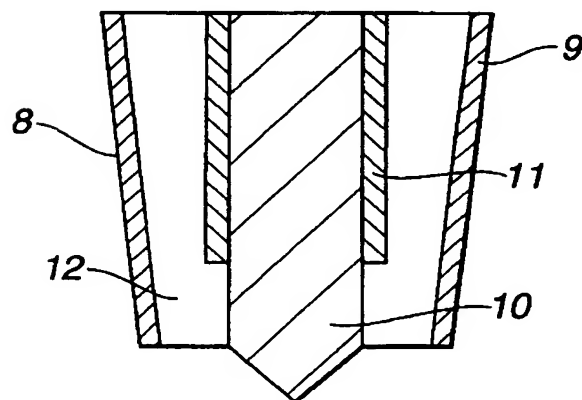


图 3

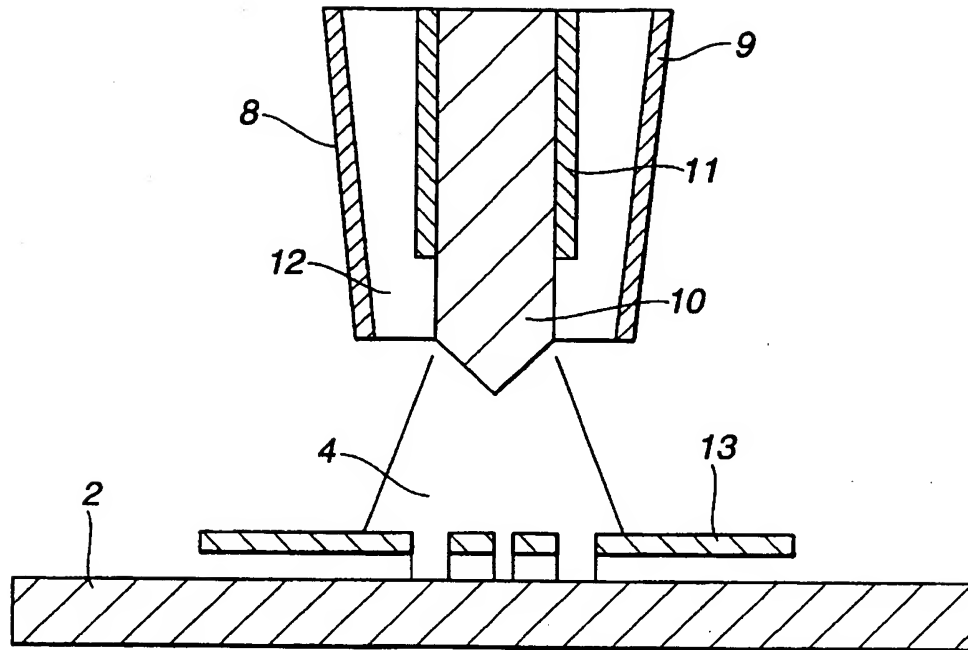


图 4

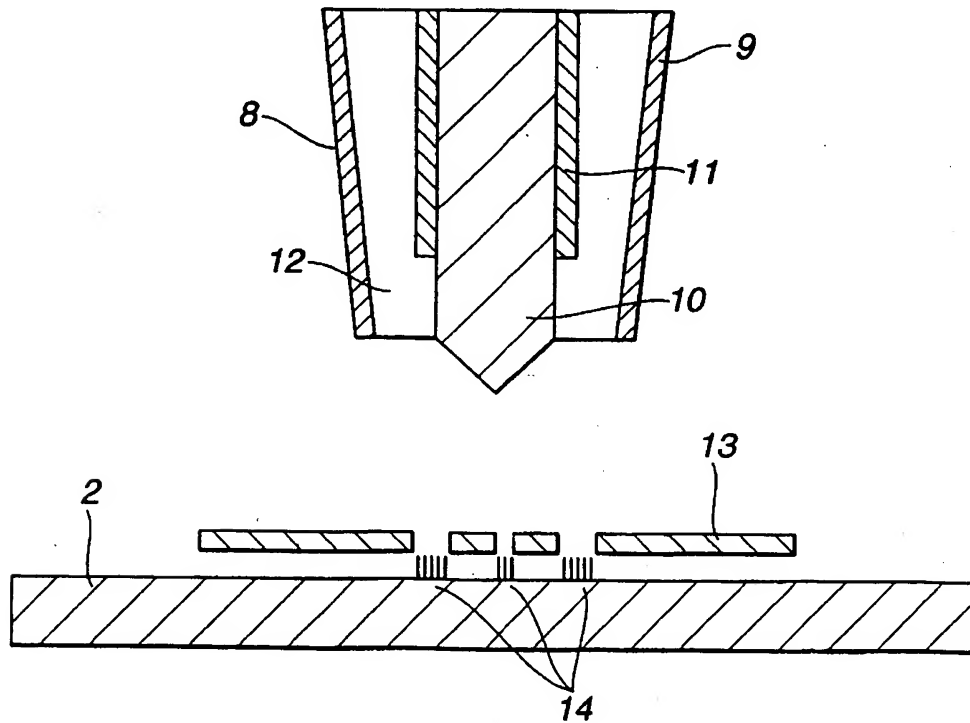


图 5

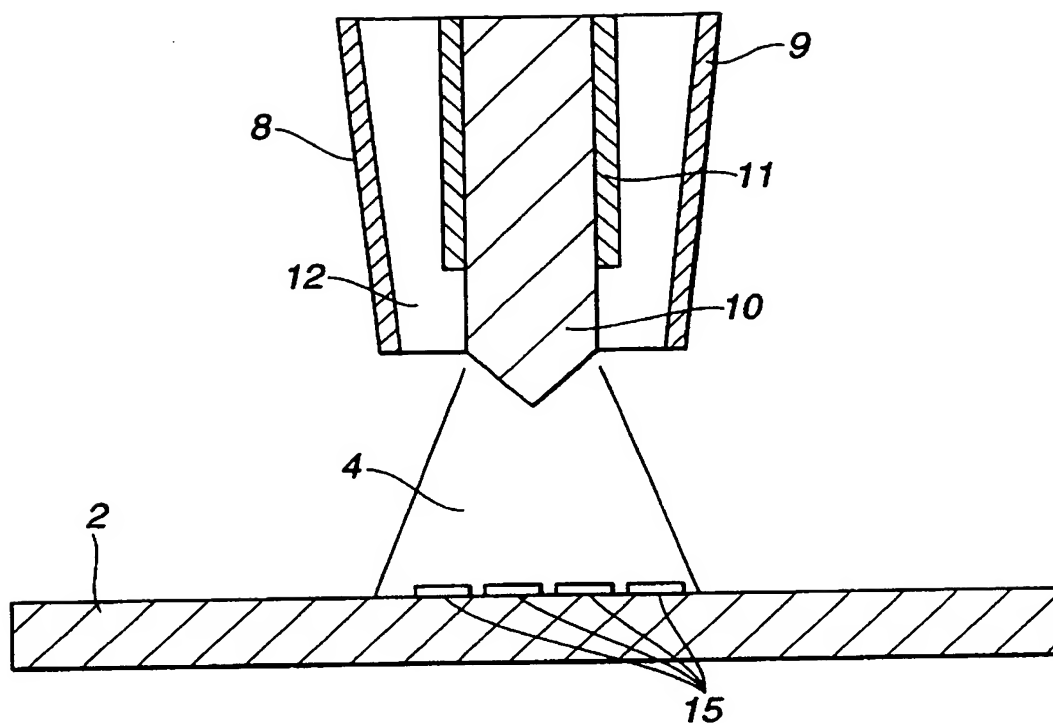
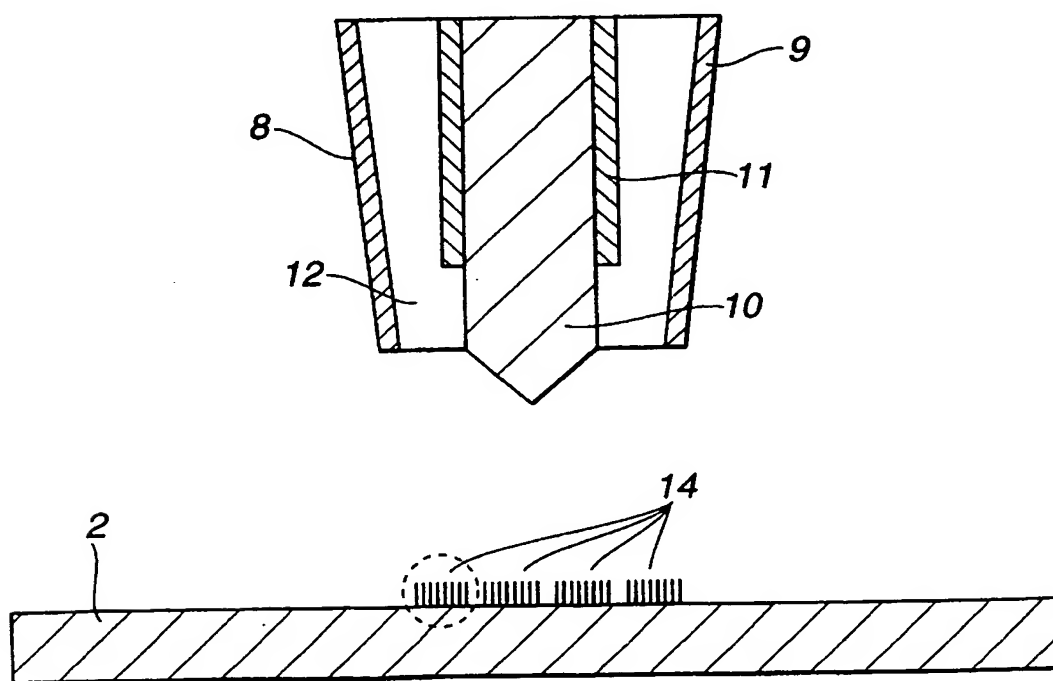


图 6



01-11-23

图 8



01-11-23

图 9



THIS PAGE BLANK (USPTO)